

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-210373

(43)Date of publication of application : 03.08.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
H01B 1/06
H01G 9/038
H01G 9/155

(21)Application number : 2000-017880

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 24.01.2000

(72)Inventor : TAKEUCHI MASATAKA
UCHIJIYOU SHIYUUCHI

(54) ELECTROCHEMICAL ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrochemical element, especially a primary battery and secondary battery and its manufacturing method wherein the element can be actuated at a high capacity and a high current, that has a long life and superior reliability, and that can be manufactured inexpensively by using a heat polymerizable composition for high polymer solid electrolyte, which is superior in impregnation properties, curing properties and preservation stability, and provide the electrochemical element, especially an electric double layer capacitor and its manufacturing method wherein the element has a high output voltage, a large output current, a good workability, a long life and a superior reliability, and that can be manufactured inexpensively by using the heat polymerizable composition for high polymer solid electrolyte, which is superior in impregnation properties, curing properties and preservation stability.

SOLUTION: By selecting kind and/or composition about materials such as solvent in the heat polymerizable composition, heat polymerizable compounds, electrolyte salt or the like, and by controlling the viscosity, the impregnation property is made to improve. Further, by using polymerization inhibitors of high polymerization inhibition, the storage stability is improved, and in addition, by selecting specific heat polymerization initiator and heat polymerizable compounds, curing properties are improved. By letting these thermosetting compounds impregnate and cure promptly in an element case, the primary battery, secondary battery and electric double layer capacitor having properties for the purposes can be easily obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.09.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-210373

(P2001-210373A)

(43) 公開日 平成13年8月3日 (2001.8.3)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターミナル⁷ (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

B 5 G 3 0 1

H 0 1 B 1/06

H 0 1 B 1/06

A 5 H 0 2 9

H 0 1 G 9/038

H 0 1 G 9/00

3 0 1 D

9/155

3 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号

特願2000-17880(P2000-17880)

(71) 出願人

000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(22) 出願日

平成12年1月24日 (2000.1.24)

(72) 発明者

武内 正隆

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(72) 発明者

内條 秀一

千葉県千葉市緑区大野台一丁目1番1号

昭和電工株式会社総合研究所内

(74) 代理人

100094237

弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】含浸性、硬化性、保存安定性に優れた高分子固体電解質用熱重合性組成物を用いた高容量、高電流で動作可能であり、高寿命で信頼性に優れ安価に製造できる電気化学素子、特に一次電池及び二次電池及びその製造方法の提供。含浸性、硬化性、保存安定性に優れた高分子固体電解質用熱重合性組成物を用いた出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性が良好で高寿命で信頼性に優れ安価に製造できる電気化学素子、特に電気二重層コンデンサ及びその製造方法の提供。

【解決手段】本発明の熱重合性組成物中の溶媒、熱重合性化合物、電解質塩等の材料について種類または／及び組成を選び粘度制御することにより、含浸性を向上させた。また、重合抑制能の高い重合抑制剤を用い保存安定性を向上し、また特定の熱重合開始剤、熱重合性化合物を選択することにより硬化性を向上させた。これら熱硬化性組成物を素子ケース内に速やかに含浸、硬化させることにより、目的の特性を有する一次電池、二次電池及び電気二重層コンデンサを容易に得ることができた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合性化合物と電解質塩とを含む25℃での粘度が、30mPa・s未満である熱重合性組成物を電解質材料以外の各構成材を収納した電気化学素子ケース内に注入した後、加熱により硬化することで電気化学素子を製造することを特徴とする電気化学素子の製造方法。

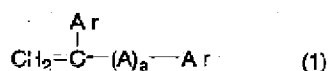
【請求項2】重合性化合物と電解質塩とを含む25℃での粘度が、50mPa・s以上に増粘するのに要する時間が1時間以上である熱重合性組成物を電解質材料以外の各構成材を収納した電気化学素子ケース内に注入した後、加熱により硬化することで電気化学素子を製造することを特徴とする電気化学素子の製造方法。

【請求項3】前記熱重合性組成物が100℃以下の加熱で硬化するのに要する時間が20時間以内であることを特徴とする請求項1または2に記載の電気化学素子の製造方法。

【請求項4】前記熱重合性組成物が重合することにより架橋及び／または側鎖構造を有する高分子となる重合性官能基を有する少なくとも一種の熱重合性化合物、少なくとも一種の電解質塩、少なくとも一種の重合開始剤、少なくとも一種の重合抑制剤、及び少なくとも一種の有機溶媒を含む熱重合性組成物であり、該重合抑制剤が分子内にビニル基を有する化合物であることを特徴とする請求項1乃至3いずれかに記載の電気化学素子の製造方法。

【請求項5】前記重合抑制剤が下記の一般式(1)

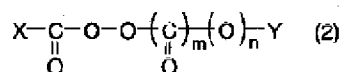
【化1】



〔式中Aは炭素数1～20の直鎖状、分岐状、または環状のアルキレン基を表わし、Arは置換基を有してもよいフェニル基を表わし、aは0または1の整数であり、2個のArは同一でも異なってもよい。〕で示される構造を有する化合物であることを特徴とする請求項4に記載の電気化学素子の製造方法。

【請求項6】前記重合開始剤が以下の一般式(2)

【化2】



〔式中、Xは直鎖状、分岐状または環状の、置換基を有してもよいアルキル基またはアルコキシ基を表わし、Yは直鎖状、分岐状または環状の、置換基を有してもよいアルキル基を表わし、m及びnは独立に0または1であるが、(m, n) = (0, 1)の組み合わせは除く。〕で表される有機過酸化物であることを特徴とする請求項4に記載の電気化学素子の製造方法。

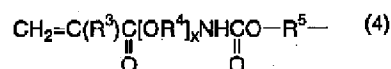
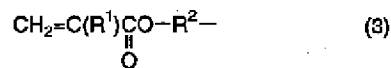
【請求項7】前記有機過酸化物の活性酸素量が熱重合組

成物に対して1～1000ppmであることを特徴とする請求項6に記載の電気化学素子の製造方法。

【請求項8】前記有機過酸化物が、ベンゼン環を含まないジアシルパーオキサイド類、ベンゼン環を含まないパーオキシジカーボネート類、ベンゼン環を含まないパーオキシエステル類からなる群から選ばれることを特徴とする請求項6に記載の電気化学素子の製造方法。

【請求項9】前記重合性化合物が下記一般式(3)及び／または一般式(4)

【化3】



〔式中、R¹及びR³は水素原子またはアルキル基を表わし、R²及びR⁵は、オキシアルキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボンまたはカーボネート基を含む2価の基を表わし、R⁴は炭素数10以下の2価の基を表わす。R²、R⁴及びR⁵はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。xは0または1～10の整数を示す。但し、同一分子中に複数個の上記一般式(3)または(4)で示される重合性官能基が含まれる場合、それぞれの重合性官能基中のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びxは、同一でもよいし異なってもよい。〕で示されるいずれか一つの重合性官能基を有し、質量平均分子量が10000以下である重合性化合物を含んでいることを特徴とする請求項1乃至8いずれかに記載の電気化学素子の製造方法。

【請求項10】前記熱重合性組成物が、炭酸エステル類、脂肪族エステル類、エーテル類、ラクトン類、スルホキシド類、アミド類から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒を含むことを特徴とする請求項1乃至9いずれかに記載の電気化学素子の製造方法。

【請求項11】前記有機溶媒の含有量が熱重合性化合物に対して300質量%以上1500質量%以下の範囲にあることを特徴とする請求項10に記載の電気化学素子の製造方法。

【請求項12】前記電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、プロトン酸から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の電気化学素子の製造方法。

【請求項13】少なくとも一種の電解質塩がLiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、及びLiN(R-SO₂)₂ (式中、Rは炭素数1以上10以下のパーフルオロアルキル基を表わす。)から選択される化合物であることを特徴とする請求項12に記載の電気化学素子の製造方法。

【請求項14】重合性化合物と電解質塩とを含む25℃での粘度が、30mPa・s未満である熱重合性組成物を電解質材料以外の各構成材を収納した電気化学素子ケース内に注入した後、加熱により硬化することで製造する電気化学素子。

【請求項15】重合性化合物と電解質塩とを含む25℃での粘度が、50mPa・s以上に増粘するのに要する時間が1時間以上である熱重合性組成物を電解質材料以外の各構成材を収納した電気化学素子ケース内に注入した後、加熱により硬化することで製造する電気化学素子。

【請求項16】請求項1乃至13のいずれかに記載の方法によって得られる電池または電気二重層コンデンサ。

【請求項17】前記電気化学素子ケースが捲回状または積層状のセパレータを介した負極／正極積層体を収納したケースであることを特徴とする請求項14または15に記載の電池。

【請求項18】前記電気化学素子ケースが捲回状または積層状のセパレータを介した分極性電極／分極性電極積層体を収納したケースであることを特徴とする請求項14または15に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項19】負極活物質がリチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料、リチウムイオンを吸蔵放出できる無機化合物、及びリチウムイオンを吸蔵放出できる導電性高分子から選択される少なくとも一つの材料を用いる請求項17に記載の電池。

【請求項20】正極活物質が導電性高分子、金属酸化物、金属硫化物及び炭素材料から選択される少なくとも一つの材料を用いる請求項17に記載の電池。

【請求項21】分極性電極材料が導電性高分子、金属酸化物及び炭素材料から選択される少なくとも一つの材料を用いる請求項18に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項22】分極性電極材料が活性炭である請求項18に記載の電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、重合前の液体状態で重合性化合物と電解質塩を含む熱重合性組成物を構成部材が収納された電気化学素子ケース内に注入し、注入後に容易に硬化し、高分子固体電解質及び／または高分子ゲル電解質とすることによって得られる電気化学素子特に電池または電気二重層コンデンサ、並びにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アイオニクス分野でのダウンサイジング及び全固体化という流れの中で、従来の電解質溶液に代わる新しいイオン伝導体として、固体電解質を用いた全固体一次電池や二次電池及び電気二重層コンデンサの実用化が望まれており、高分子固体電解質は一部Liイオン電池に使われ始めた。

【0003】すなわち、従来の電解質溶液を用いた電池では、電池外部への液漏れあるいは電極物質の溶出などが発生しやすいために長期信頼性に問題がある。最近期待されているフレキシブルなシート状電池においても、電解質溶液を用いた場合には、電池容器内での電解液のかたよりや液枯れによる内部インピーダンスの上昇あるいは内部短絡の問題がある。

【0004】また、近年、比表面積の大きい炭素材料を分極性電極としてその間にイオン伝導性溶液を配置する電気二重層コンデンサが、メモリーバックアップ電源などに多用されるようになってきているが、このような電気二重層コンデンサにおいても、現在の電解質溶液では、長期間の使用において、あるいは高電圧が印加された場合に、コンデンサ外部への液漏れ等が発生し易く長期使用や信頼性に問題がある。

【0005】これに対して、高分子固体電解質を用いた電池及び電気二重層コンデンサでは液漏れや電極物質の溶出等の問題はなく、種々の形状に加工でき、封止も簡単である。しかし、一般的に検討されている高分子固体電解質のイオン伝導度は、室温における値で $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ 程度まで改善されたものの、溶液系イオン伝導性物質に比較するとなお2桁以上低い水準にとどまっている。これは、近年注目されているオリゴオキシエチレン鎖を導入した高分子固体電解質についても同様である（例えば、特開平4-211412号公報）。また、0℃以下の低温になると、一般に極端にイオン伝導性が低下するという問題がある。また、高分子固体電解質を電池や電気二重層コンデンサに組み込む方法として、高分子固体電解質の溶液を電極等の基質上に塗布延伸し、次いで溶媒を乾燥除去するいわゆるキャスト法が行われてきたが、この手法では加工操作が複雑である上、電極との密着性が十分ではない。

【0006】そこで、高分子固体電解質の主成分として電解質及び重合可能な化合物を用い、これを液状またはゲル状として電池あるいはコンデンサの構造体内に装入し、しかる後に硬化させて複合を行う硬化法が検討されている。

【0007】このような重合性組成物の硬化法としては、従来、活性光線による硬化法が盛んに研究開発され、特に、経済的に有利である紫外線光重合開始剤を用いた高分子固体電解質が検討されている。しかし、光照射では電池の構成上、正極、負極及び／またはセパレータの各要素と高分子固体電解質用重合性組成物とを同時に複合一体化することが困難である。特に、正極、高分子固体電解質、負極を積層するタイプや巻き回すタイプは、各要素が光透過性でないため一体化が難しい。活性光線の不透過による硬化不良を避けるために、正極、負極の各要素と高分子固体電解質用重合性組成物をそれぞれ複合化し、しかる後に積層等を行うことも考えられるが、活性光線が電極材料により遮蔽され、電極内部の重

合性組成物の硬化が不十分となり、電極の深さ方向で重合が不均一に起こるという問題、あるいは機械的強度や電極間ギャップを補償するために使用されるセパレータを介在させた場合にセパレータの裏側まで均一に硬化させることが難しいという問題がある。さらに、重合性組成物が接する雰囲気により酸素阻害を受け易く、硬化不良につながるという問題を含んでいた。

【0008】このため、正極、負極及び／またはセパレータの各要素と高分子固体電解質とを硬化と同時に複合一体化でき、電池の内部インピーダンスを小さくすることが構成上可能である熱硬化による方法も提案されている。例えば、特開平11-121035号公報では熱重合開始剤と重合性化合物とを含む非水電解液を電池ケース内に減圧注液後に加熱により電解質層を形成させることを特徴とするリチウム系固体電解質二次電池の製造方法が提案されている。この方法では、活性光線による光硬化法では困難な、正極、セパレータ、負極を積層または捲回した電池構成体内に重合性化合物を含む非水電解液を注入後に熱硬化するという全固体化電池の製造において優位性を有する。しかしながら、これら重合性化合物を含む非水電解液は通常の電解液よりも、高粘度になりやすく、電池構成体内に注入しにくい操作性に問題を有していた。また、電気化学素子に用いられる電極材料は酸化還元性材料であり、各種熱重合開始剤の失活や重合性化合物の重合性を阻害するものが多く、電気化学素子構成体内で熱硬化が完了せず、残官能基が素子性能に悪影響を及ぼすという問題を残していた。本発明者らは特開平10-147989号において特定の熱重合開始剤を用いることにより電気化学素子内でも容易に硬化し、電気化学安定性に良好な高分子固体電解質用熱重合性組成物を提案した。しかしながら、熱的安定性に関する要求は高くなっている。熱硬化により高分子固体電解質を形成する場合、熱重合開始剤を用いている為、混合物が熱的に不安定であり、液状の重合性化合物を含む混合物を電気化学素子構成体内に注入する途中でゲル化や固化が起こり、作業上等に困難がある。

【0009】熱重合開始剤は所望する硬化温度によって決められることが多い。したがって、例えば、電解液中に低沸点溶媒を含有する場合には、その溶媒の揮発による溶液組成変化を避けるためラジカル発生温度が高温の開始剤の使用が制限される。この結果、室温から中温で硬化させるべく重合促進剤を併用することになるが、これらの重合促進剤やその分解生成物は、高分子固体電解質のイオン伝導性などの電流物性やサイクル寿命など特性の劣化をもたらす。重合促進剤を用いずに加熱のみで硬化させると、硬化速度が熱重合開始剤の熱分解速度に依存するため、低い温度では硬化に至るまでに時間がかかる。重合開始剤量を増やして発生ラジカル量を増やし効率よい硬化を行うことも一般に行われているが、未反応の開始剤や分解生成物が増えるため、イオン伝導性等

の電流特性あるいはサイクル特性等の電気化学的特性に悪影響を及ぼすという問題がある。従って、電気化学素子内に容易に注入でき、注入後に硬化が可能で、電気化学素子の構成材料に悪影響を及ぼさない重合性化合物含有電解液すなわち熱重合性組成物が強く望まれていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、低温、中温での開始効率の高い熱重合開始剤及び開始能を阻害することなく重合性化合物含有電解液の安定性すなわち粘度増加及び／またはゲル化の時間を延長できる重合抑制剤、硬化性の良好な重合性化合物を見出し、これらと電解液を組み合わせる適切な組成に制御することによって、室温及び低温でのイオン伝導性及び硬化性に優れ、電気化学素子内に容易に注入できるように、低粘性で粘度増加時間の長い保存安定性に優れた、実用性のある熱重合性組成物を用いる電気化学素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0011】さらに、本発明は、電池内部に上記熱重合性組成物から得られる架橋及び／または側鎖基を有する高分子及び電解質を含む高イオン伝導性で安定性の良好な高分子固体電解質を用いた高容量、高電流で作動でき、高寿命で信頼性に優れ安価に製造できる一次電池及び二次電池を提供することを目的とする。

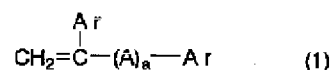
【0012】さらにまた、本発明はコンデンサ内部に上記高分子固体電解質を用いた、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性が良好で、高寿命で信頼性に優れ安価に製造できる電気二重層コンデンサを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、下記一般式(1)で表される様な特定の構造を有する化合物が重合抑制効果があり、熱重合組成物の保存安定性を改善することを見いだした。

【0014】

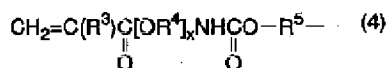
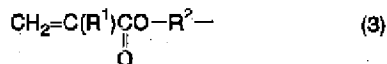
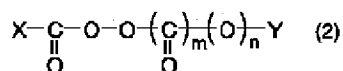
【化1】



【0015】さらに上記化合物を一般式(2)で表される特定の有機過酸化物である熱重合開始剤と一般式(3)(4)で表される特定の構造を有し、特定の分子量を有する重合性化合物を適正な組成比で混合し、さらに適量の電解液と混合することにより、電気化学素子内の構成材料に浸透しやすく、保存安定性が良好で硬化特性の優れた熱重合性組成物が得られることを見出し、電極内部または活性光線が届かない材料内部でも高分子固体電解質が製造されること、また、得られた高分子固体電解質は電極との密着性が良好であることを確認して、本発明を完成するに至った。

【0016】

【化5】



【0017】〔式中の記号は請求項5、6、9と同じ〕
すなわち本発明は、以下の熱重合性組成物を重合することによって得られる電気化学素子、特に電池、電気二重層コンデンサ、並びにそれらの製造方法を提供する。

【0018】1) 重合性化合物と電解質塩とを含む25℃での粘度が、30mPa・s未満である熱重合性組成物を電解質材料以外の各構成材を収納した電気化学素子ケース内に注入した後、加熱により硬化することで電気化学素子を製造することを特徴とする電気化学素子の製造方法、

2) 重合性化合物と電解質塩とを含む25℃での粘度が、50mPa・s以上に増粘するのに要する時間が1時間以上である熱重合性組成物を電解質材料以外の各構成材を収納した電気化学素子ケース内に注入した後、加熱により硬化することで電気化学素子を製造することを特徴とする電気化学素子の製造方法、

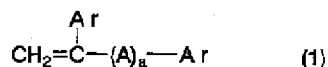
3) 前記熱重合性組成物が100℃以下の加熱で硬化するのに要する時間が20時間以内であることを特徴とする前記1)または2)に記載の電気化学素子の製造方法、

4) 前記熱重合性組成物が重合することにより架橋及び／または側鎖構造を有する高分子となる重合性官能基を有する少なくとも一種の熱重合性化合物、少なくとも一種の電解質塩、少なくとも一種の重合開始剤、少なくとも一種の重合抑制剤、及び少なくとも一種の有機溶媒を含む熱重合性組成物であり、該重合抑制剤が分子内にビニル基を有する化合物であることを特徴とする前記1)乃至3)いずれかに記載の電気化学素子の製造方法、

5) 前記重合抑制剤が下記の一般式(1)

【0019】

【化6】

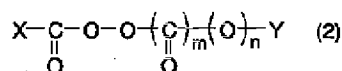


【0020】〔式中Aは炭素数1～20の直鎖状、分岐状、または環状のアルキレン基を表わし、Arは置換基を有してもよいフェニル基を表わし、aは0または1の整数であり、2個のArは同一でも異なってもよい。〕で示される構造を有する化合物であることを特徴とする前記4)に記載の電気化学素子の製造方法、

6) 前記重合開始剤が以下の一般式(2)

【0021】

【化7】



【0022】〔式中、Xは直鎖状、分岐状または環状の、置換基を有してもよいアルキル基またはアルコキシ基を表わし、Yは直鎖状、分岐状または環状の、置換基を有してもよいアルキル基を表わし、m及びnは独立に0または1であるが、(m, n) = (0, 1)の組み合わせは除く。〕で表される有機過酸化物であることを特徴とする前記4)に記載の電気化学素子の製造方法、

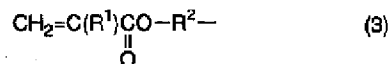
7) 前記有機過酸化物の活性酸素量が熱重合組成物に対して1～1000ppmであることを特徴とする前記6)に記載の電気化学素子の製造方法、

8) 前記有機過酸化物が、ベンゼン環を含まないジアシルパーオキサイド類、ベンゼン環を含まないソーパーオキシジカーボネート類、ベンゼン環を含まないパーオキシエステル類からなる群から選ばれることを特徴とする前記6)に記載の電気化学素子の製造方法、

9) 前記重合性化合物が下記の一般式(3)及び／または一般式(4)

【0023】

【化8】



【0024】〔式中、R¹及びR³は水素原子またはアルキル基を表わし、R²及びR⁵は、オキシアルキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボンまたはカーボネート基を含む2価の基を表わし、R⁴は炭素数10以下の2価の基を表わす。R²、R⁴及びR⁵はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。xは0または1～10の整数を示す。但し、同一分子中に複数個の上記一般式(3)または(4)で示される重合性官能基が含まれる場合、それぞれの重合性官能基中のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵及びxは、同一でもよいし異なってもよい。〕で示されるいずれか一つの重合性官能基を有し、質量平均分子量が10000以下である重合性化合物を含んでいることを特徴とする前記1)乃至8)いずれかに記載の電気化学素子の製造方法、

10) 前記熱重合性組成物が、炭酸エステル類、脂肪族エステル類、エーテル類、ラクトン類、スルホキシド類、アミド類から選ばれる少なくとも一種の有機溶媒を含むことを特徴とする前記1)乃至9)いずれかに記載の電気化学素子の製造方法、

11) 前記有機溶媒の含有量が熱重合性化合物に対して

300質量%以上1500質量%以下の範囲にあることを特徴とする前記10)に記載の電気化学素子の製造方法、

12) 前記電解質塩が、アルカリ金属塩、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、遷移金属塩、プロトン酸から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする前記1)乃至11)のいずれかに記載の電気化学素子の製造方法、

13) 少なくとも一種の電解質塩が LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、及び $\text{LiN}(\text{R-SO}_2)_2$ (式中、Rは炭素数1以上10以下のパーフルオロアルキル基を表わす。)から選択される化合物であることを特徴とする前記12)に記載の電気化学素子の製造方法、

14) 重合性化合物と電解質塩とを含む25℃での粘度が、 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満である熱重合性組成物を電解質材料以外の各構成材を収納した電気化学素子ケース内に注入した後、加熱により硬化することで製造する電気化学素子、

15) 重合性化合物と電解質塩とを含む25℃での粘度が、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上に増粘するのに要する時間が1時間以上である熱重合性組成物を電解質材料以外の各構成材を収納した電気化学素子ケース内に注入した後、加熱により硬化することで製造する電気化学素子、

16) 前記1)乃至13)のいずれかに記載の方法によって得られる電池または電気二重層コンデンサ、

17) 前記電気化学素子ケースが捲回状または積層状のセパレータを介した負極/正極積層体を収納したケースであることを特徴とする前記14)または15)に記載の電池、

18) 前記電気化学素子ケースが捲回状または積層状のセパレータを介した分極性電極/分極性電極積層体を収納したケースであることを特徴とする前記14)または15)に記載の電気二重層コンデンサ、

19) 負極活物質がリチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料、リチウムイオンを吸蔵放出できる導電性高分子から選択される少なくとも一つの材料を用いる前記17)に記載の電池、

20) 正極活物質が導電性高分子、金属酸化物、金属硫化物及び炭素材料から選択される少なくとも一つの材料を用いる前記17)に記載の電池、

21) 分極性電極材料が導電性高分子、金属酸化物及び炭素材料から選択される少なくとも一つの材料を用いる前記18)に記載の電気二重層コンデンサ、及び

22) 分極性電極材料が活性炭である前記18)に記載の電気二重層コンデンサ。

【0025】

【発明の実施の形態】 [1] 熱重合性組成物

本発明の熱重合性組成物は、基本的には、(a)熱重合性化合物、(b)重合開始剤、(c)重合抑制剤及び(d)電解質

塩を含む。さらに、(e)有機溶媒、(f)無機微粒子を含んでもよい。

【0026】本発明の熱重合性組成物は特に電気化学素子の各構成材料に含浸しやすいように、低粘性で、粘度の時間変化が少なく、さらに電気化学素子内で硬化が十分に可能であることを特徴とする。

①低粘性化には、熱重合性化合物の分子量や有機溶媒との混合比等を適正化した。

②粘度変化抑制には硬化を阻害することなく、抑制能の優れた重合抑制剤を用い、添加量を適正化した。

③硬化性には硬化開始能の優れた重合開始剤や重合性化合物を用い、添加量や硬化条件を適正化した。

【0027】特に本発明では、式(1)で表される特定の重合性抑制剤(c)を用いることにより、硬化性に優れた開始剤を用いても低粘性の状態で保存安定性に優れた熱重合性組成物を得ることができる。さらに、式(2)で表される重合開始能が良好な特定の重合開始剤(b)を(c)と組み合わせることにより、低粘性で硬化性、保存安定性が良好で実用性に優れた熱重合性組成物を得ることができる。

【0028】すなわち、式(2)で表される重合開始剤(b)を用いることにより、熱重合性組成物の保存安定性が劣り、熱重合性組成物の偶発的な硬化が起こりやすいという問題を生じる。これに式(1)で表される特定の重合抑制剤を添加すると、保存安定性が特異的に改善される。式(1)で表される重合抑制剤はスチレン骨格の二重結合を有する化合物で、ある一定条件下での熱重合性組成物保存中に重合開始剤の分解等により徐々に発生する成長ラジカル種を本重合抑制剤中の二重結合に付加させる機能を有する。このラジカルが付加した重合抑制剤は長時間安定である為、熱重合性組成物の偶発的な重合を防ぐことができる。

【0029】また、式(3)及び/または(4)で表される重合性官能基を有する特定の化合物を熱重合性化合物(a)とすると熱重合性組成物の硬化特性がさらに増し、好ましい。この特定の熱重合性化合物(a)を用いることにより、得られた硬化物は電流特性やサイクル特性に優れ、電気化学的に安定な高分子固体電解質を形成する。さらに驚くべきことに、有機溶媒を含む組成物においては、有機溶媒が重合性化合物の300質量%を超える場合でも硬化性が良く、高いイオン伝導性で成膜性に優れ、膜強度や電気化学的特性が良好である。

【0030】以下、本発明の熱重合性組成物の構成成分について詳述する。

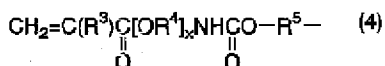
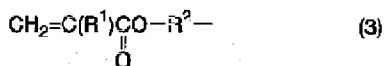
(a)熱重合性化合物

(a-1) 熱重合性化合物の構造

本発明で用いる熱重合性化合物(a)は特に限定されないが、以下の一般式(3)及び/または一般式(4)

【0031】

【化9】



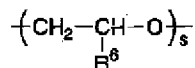
【0032】[式中、 R^1 及び R^3 は水素原子またはアルキル基を表わし、 R^2 及び R^5 は、オキシアルキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボンまたはカーボネート基を含む2価の基を表わし、 R^4 は炭素数10以下の2価の基を表わす。 R^2 、 R^4 及び R^5 はヘテロ原子を含んでいてもよく、直鎖状、分岐状または環状のいずれの構造を有するものでもよい。 x は0または1～10の整数を示す。但し、同一分子中に複数個の上記一般式(3)または(4)で示される重合性官能基が含まれる場合、それぞれの重合性官能基中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び x は、同一でもよいし異なってもよい。]で示されるいずれか一つの重合性官能基を有し、質量平均分子量が10000以下である重合性化合物が好ましい。

【0033】一般式(3)及び/または(4)で示されるいずれか一つの官能基を有する重合性化合物は、(メタ)アクリレート構造とオキシアルキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボン及び/またはカーボネート基を含む部分とからなる。(メタ)アクリレート構造は、重合反応により架橋または主鎖を形成する。オキシアルキレン、フルオロカーボン、オキシフルオロカーボン、カーボネート基を含む部分は重合後、架橋及び/または側鎖構造を形成する。この側鎖構造等においてヘテロ原子が電解質塩のイオン化を促進させ固体電解質のイオン伝導性を向上させるとともに、ラジカル重合による硬化性をも促進させる。この結果、少ない熱重合開始剤添加量においても残存二重結合が非常に少なく、硬化が完全に進むことが見出された。

【0034】特に式(4)の構造を含むことが好ましい。熱重合性化合物が一般式(4)で示される重合性官能基を有する場合、化合物を重合して得られる高分子はウレタン基を含んでおり、誘電率が高くなり、高分子固体電解質とした場合のイオン伝導度が高くなるという好ましい特徴をもたらす。さらに、式(4)の構造を含む熱重合性化合物は重合性が良好で、薄膜にしたときの膜強度も大きく電解液の包含量が多くなり好ましい。式(3)の R^2 あるいは式(4)の R^5 に含まれるオキシアルキレンは特に制限されないが、好ましくは次式

【0035】

【化10】



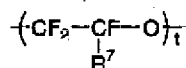
【0036】で示される構造を含むオキシアルキレン鎖である。上記式中、 R^6 は水素原子または炭素数10以

下のアルキル側鎖である。アルキル側鎖としては好ましくはメチル基である。繰返し数 s は1～1000、好ましくは1～50の範囲の整数である。 R^6 は各繰返し単位ごとに異なっても良い。

【0037】一般式(3)の R^2 あるいは一般式(4)の R^5 に含まれるフルオロカーボンは特に制限されないが、好ましくは炭素数20以下のアルキレン鎖において炭素に結合する水素がフッ素で置換されたものである。炭素鎖の骨格は直鎖状、分岐状、環状のいずれの構造を有するものでもよい。一般式(3)の R^2 あるいは一般式(4)の R^5 に含まれるオキシフルオロカーボンは特に制限されないが、好ましくは次式

【0038】

【化11】

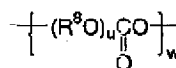


【0039】で示される構造を含むオキシフルオロカーボン鎖である。式中、 R^7 はフッ素原子、または炭素数10以下のフルオロカーボン側鎖である。フルオロカーボン側鎖としては、好ましくはペルフルオロメチル基である。繰返し数 t は1～1000、好ましくは1～50の範囲の整数である。 R^7 は各繰返し単位ごとに異なっても良い。

【0040】一般式(3)の R^2 あるいは一般式(4)の R^5 に含まれるカーボネート基は特に制限されないが、好ましくは次式

【0041】

【化12】



【0042】で示されるポリまたはオリゴカーボネート鎖である。式中、 R^8 は炭素数が1～10の鎖状、分岐状及び/または環状の、ヘテロ原子を含んでいてもよい2価の基を表わし、 u は1～10の整数であり、 w は2～1000の整数である。上記一般式で u が10を超えると、高分子化合物中のカーボネート基が少なくなり、誘電率が低下し、電解質塩が解離しにくくなるので好ましくない。好ましい u は1～5である。上記一般式で R^8 の炭素数が多すぎると、高分子化合物中のカーボネート基が少なくなり、誘電率が低下し、電解質塩が解離しにくくなり好ましくない。また、高分子化合物の疎水性が増加し、各種極性溶媒との相溶性が低下し、好ましくない。好ましい R^8 の炭素数は1～6であり、更に好ましくは1～4である。繰返し数 w は2～1000の範囲であり、3～100の範囲が好ましく、5～50がさらに好ましい。なお、一般式(3)の R^2 あるいは一般式(4)の R^5 の残りの部分は、上記いずれの場合においても、直鎖状、分岐状もしくは環状のいずれの構造を含

んでもよく、発明の課題に反しない限りにおいてヘテロ原子を含んでもよい。

【0043】また、一般式(4)の R^4 は、好ましくは $-(CH_2)_p-(CH(CH_3))_q-$ である。式中、 p 及び q はそれぞれ0または1～5の整数である。但し $p+q=0$ のときは $x=0$ である。(OR⁴)_xにおいて x が2以上の場合、 $-CH_2-$ と $-CH(CH_3)-$ はそれぞれが連続せずに不規則に配列してもよい。

【0044】(a-2) 熱重合性化合物の分子量
本発明の熱重合性組成物に用いる熱重合性化合物の分子量は、可能な限り低い方が、組成物としての粘度が低下し、電気化学素子内に注入しやすくなり、好ましい。但し、小さくしすぎると、重合後の重合体中の側鎖、架橋鎖中のオキシアルキレン等のヘテロ原子含有量が減少し、重合体の極性が低下し、電解質塩との相溶性が低下し、好ましくない。また、官能基を2個以上有する多官能重合性化合物の場合、分子量が小さすぎると、重合後の重合体の架橋鎖が短くなり、架橋密度が上がり、溶媒や電解液の含浸性や保持力が低下し、また、重合体のガラス転移点が上昇し、低温での電気化学素子の性能が低下し好ましくない。

【0045】好ましい熱重合性化合物の分子量は質量平均分子量として150以上10000以下である。ここで単官能重合性化合物と多官能重合性化合物に分けると、単官能性重合性化合物の好ましい質量平均分子量は150以上1000以下であり、さらに好ましくは150以上800以下である。多官能重合性化合物の好ましい質量平均分子量は300以上10000以下であり、さらに好ましくは500以上7000以下である。

【0046】(a-3)熱重合性化合物の使用形態
本発明で用いる熱重合性化合物は、前述した重合開始剤の存在下、加熱により重合して高分子固体電解質を形成する。一般式(3)及び/または(4)で表される重合性官能基を有する熱重合性化合物の場合はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また前記一般式(3)及び/または(4)で表される重合性官能基を有する重合性化合物の少なくとも一種と他の重合性化合物とを組み合わせ用いてもよい。

【0047】ここで、一般式(3)または(4)で表される官能基を1つしか有さない化合物を重合してできる高分子は、架橋構造を有しておらず膜強度不足のため、薄膜にして電解質膜として使用すると短絡する場合がある。また、電解液や溶媒を加えて用いる場合には、電解液や溶媒の保持力が劣る。したがって、一般式(3)及び/または(4)で表される官能基を2つ以上有する重合性化合物と共重合し、架橋させるか、一般式(3)及び/または(4)で表される官能基を2つ以上有する重合性化合物から得られる高分子と併用することが好ましい。これら高分子を薄膜として使用する場合、その強度

を考慮して、1分子中に含まれる一般式(3)または(4)で表される官能基の数は、3つ以上がより好ましい。

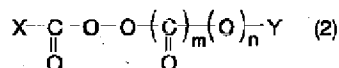
【0048】前記一般式(3)及び/または(4)で表される重合性官能基を有する重合性化合物と共重合可能な他の重合性化合物としては、特に制限はない。例えば、メタクリル酸メチル、アクリル酸 α -ブチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；各種ウレタンアクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、炭酸ビニレン、(メタ)アクリロイルカーボネート、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系化合物；スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系化合物；N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等のN-ビニルアミド系化合物；エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルを挙げることができる。これらの中で好ましいのは、(メタ)アクリル酸エステル、ウレタン(メタ)アクリレートであり、ウレタン(メタ)アクリレートが重合性という観点でさらに好ましい。

【0049】(b)熱重合開始剤

熱重合開始剤には、熱によってホモリシスを起こしラジカルを発生させる系と、2つの物質間で1電子移動反応を起こしてラジカルを発生させる2元系に大きく分類される。前者として、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物やアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物などが、後者としてレドックス開始剤が挙げられる。本発明においては、一般式(2)

【0050】

【化13】



【0051】式中、Xは直鎖状、分岐状または環状の、置換基を有してもよいアルキル基またはアルコキシ基を表わし、Yは直鎖状、分岐状または環状の、置換基を有してもよいアルキル基を表わし、 m 及び n は独立に0または1であるが、(m, n)=(0, 1)の組み合わせは除く。で表される有機過酸化物を用いることが好ましい。アゾ化合物、例えば、アゾビスジフェニルメタン、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)等は、ラジカル発生に伴ってガスが発生する。電極上及び/または電極内部に固体電解質を複合する場合では、このガスによって集電体からの電極材剥離や電極膨張など電池形状の変化や、電流特性や界面抵抗の増大やサイクル特性の劣化など電気化学的特性に悪影響を及ぼす問題があるので好ましくない。

【0052】また、ベンゼン環を有する過酸化物、例えば、ベンズインイソブチルエーテル等のベンズイン系化合物、ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン、ベンズイル安息香酸メチル等のベンゾフェノン系化合物等は、その加熱分解生成物がフェニル基を含むため電気化学的安定性に問題があり、電池としてのサイクル特性劣化が早い。また、一般にベンゼン環を有する過酸化物はその活性酸素量が半減する温度が高く、電解質や溶剤及び高分子の劣化や分解、溶剤の揮発などが起こりやすく、電気化学的特性や製造工程上の問題が起こりやすいので好ましくない。

【0053】これに対し、上記一般式(2)で表される重合開始剤は、重合開始能が良好であり、非常に少量であっても効率的に反応が進行し、室温から中温(80℃程度)でも熱重合性組成物の硬化が可能である。その結果、残存二重結合が非常に少なく、硬化特性の良好な、高分子固体電解質を得る目的に適した熱重合性組成物が得られる。また、本重合開始剤を用いた熱重合性組成物は硬化時のガス発生が少なく、また硬化後の生成物が電気化学的に安定である。従ってこの熱重合性組成物から得られる高分子固体電解質は電流特性の低下やサイクル特性の劣化など電気化学的問題が生じず、またガス発生に伴う集電体からの電極剥離や電極からの高分子固体電解質剥離など内部インピーダンスの上昇をもたらさないことが確認された。

【0054】一般式(2)で表される重合開始剤としての有機過酸化物とは、ジアシルパーオキシド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステルであり、好ましくは、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ジ-n-ブロピルパーオキシジカーボネート、ジイソブロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカネート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが例示される。さらに好ましくは、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステルであり、具体的には、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、

ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシネオデカネート、tert-ヘキシルパーオキシネオデカネート、tert-ブチルパーオキシネオデカネート、tert-ヘキシルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが例示される。これら有機過酸化物は、単独または任意の組み合わせで本発明に使用することができ、2種以上組み合わせて使っても差し支えない。

【0055】重合性化合物及び/または重合性組成物の硬化を所望する場合には、その高分子固体電解質の熱安定性の問題や電極など各種構成材と複合における密着性の問題から、室温から中温での硬化が望ましい。室温から中温での硬化を所望する場合には、開始剤と還元性の促進剤を併用するか、あるいは開始剤を熱のみで分解させることが可能である。しかし、促進剤を併用して活性を示すものよりは、室温において単独で開裂を起こし、あるいは加熱されて初めて分解して遊離ラジカルを発生し活性を示すものが好ましい。熱のみで硬化させる場合は、その開始剤の熱分解速度を最適に選択すれば良く、これら開始剤を組み合わせることも好ましい。本発明の重合性組成物中には、下記式で定義される活性酸素量、すなわち有機過酸化物の構造中にある活性酸素(-O-O-)の原子量をその有機過酸化物の分子量で除した値に重合性組成物中に占める有機過酸化物の質量%を掛けた値が、1ppmから1000ppmであり、さらに10から500ppmが特に好ましい。

【0056】活性酸素量(質量%) = (有機過酸化物の量/重合性組成物の量) × (16 × 過酸化結合の数/有機過酸化物分子量)

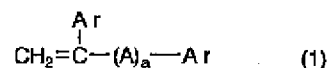
【0057】活性酸素量が過少であると反応が十分に進行しない、一方、活性酸素量が過剰であると、開始剤によるターミネートが多く、低分子量化し易く膜の強度不足の問題を生じ、電流特性やサイクル特性の劣化など電気化学的特性に悪影響を及ぼす。

【0058】(c)重合抑制剤

本発明の熱重合性組成物に用いる重合抑制剤は分子内にビニル基を含む下記一般式(1)で示される構造を有する化合物である。

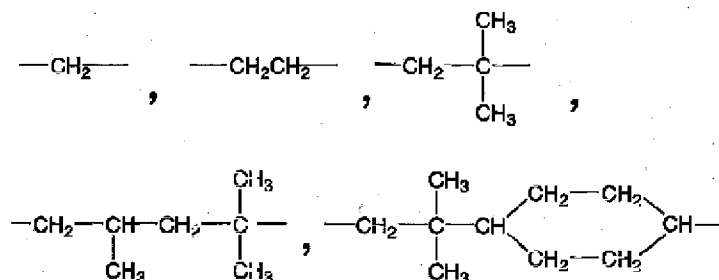
【0059】

【化14】



【0060】式中、Aは炭素数1~20の直鎖状、分岐状、または環状のアルキレン基を表わし、Arは置換基

を有してもよいフェニル基を表わし、aは0または1の整数であり、2個のArは同一でも異なってもよい。一般式(1)において、Aが表わす直鎖状、分岐状、及び環状のアルキレン基としては、例えば下記式で示される

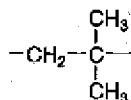


【0062】一般式(1)において、Arにおける置換基としては、メチル基やエチル基などのアルキル基；メトキシ基やエトキシ基などのアルコキシ基；ジアルキルアミノ基；ニトロ基；フッ素原子、塩素原子などのハロゲン原子；シアノ基などが挙げられる。置換基を有してもよいフェニル基としては、例えば、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、2, 4-ジメチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、4-ジメチルアミノフェニル基、4-フルオロフェニル基などが挙げられる。本発明で使用する重合抑制剤は、本熱重合性組成物の重合開始時に以下の機能を発現する。

【0063】まず、本重合抑制剤(c)は重合開始時に熱重合開始剤の分解等により発生した一次ラジカルあるいは成長ラジカルを速やかに本重合抑制剤のビニル基に付加あるいは連鎖移動させて成長反応を一時的に停止させ安定化させる。ついでビニル基の二重結合に発生したラジカルを熱重合性組成物中の他の重合性化合物の重合性官能基に移動させることによりラジカル成長反応を再開させ、重合反応を進める。一般に、重合抑制剤は主としてラジカル重合の反応速度を低下させるもので、最初の一次ラジカルあるいは成長ラジカルとの反応性並びに再開の反応性で抑制剤としての効果が決まるため同一化合物でも重合性組成物の種類や組成によっては禁止剤として挙動する。しかし、ビニル基を含む本重合抑制剤(c)は本熱重合性組成物において抑制剤として機能する。このような機能を有する化合物の具体例としては一般式(1)においてAが

【0064】

【化16】



【0065】で、aが1の化合物(日本油脂製のノフマ-MSD)、Aが

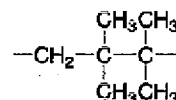
基が挙げられる。

【0061】

【化15】

【0066】

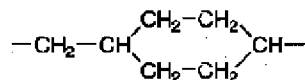
【化17】



【0067】で、aが1の化合物、Aが

【0068】

【化18】



【0069】で、aが1の化合物等が挙げられる。これら重合抑制剤は熱重合性組成物の他の成分(重合開始剤、重合性化合物、有機溶剤等)の種類や組成によって異なるが、一般的には約1ppmから約1質量%、好ましくは約10ppmから約1質量%の添加量で使用される。

【0070】(d)電解質塩

本発明で用いる電解質塩の種類は特に限定されるものではなく、キャリアーとするイオンを含む電解質を用いればよい。そして、高分子固体電解質中での解離定数が大きいたことが望ましく、 LiCF_3SO_3 、 NaCF_3SO_3 、 KCF_3SO_3 などのトリフルオロメタンスルホン酸のアルカリ金属塩； $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ などのパーフルオロアルカンスルホン酸イミドのアルカリ金属塩； LiPF_6 、 NaPF_6 、 KPF_6 などのヘキサフルオロリン酸のアルカリ金属塩； LiClO_4 、 NaClO_4 などの過塩素酸アルカリ金属塩； LiBF_4 、 NaBF_4 などのテトラフルオロ硼酸塩； LiSCN 、 LiAsF_6 、 LiI 、 NaI 、 NaAsF_6 、 KI などのアルカリ金属塩などが例示される。アンモニウム塩としては過塩素酸テトラエチルアンモニウムなどの過塩素酸の四級アンモニウム塩； $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ などのテトラフルオロ硼酸の四級アンモニウム塩； $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ などの四級アンモニウム塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{P} \cdot \text{BF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{P} \cdot \text{BF}_4$ などの4

級ホスホニウム塩などが例示される。これら電解質の中では、有機溶媒中での溶解性、イオン伝導度から、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、パーフロロアルカンスルホン酸イミドのアルカリ金属塩や四級アンモニウム塩が好ましい。本発明の熱重合性組成物を硬化することにより得られる高分子固体電解質中の高分子成分と電解質塩の複合比は、高分子の質量に対し、電解質塩0.1～50質量%が好ましく、1～30質量%がさらに好ましい。電解質塩が50質量%以上の比率で存在すると、イオンの移動が大きく阻害され、0.1質量%以下の比率では、イオンの絶対量が不足となってイオン伝導度が小さくなる。

【0071】(e)有機溶媒

本発明の高分子固体電解質中に溶媒として有機溶媒が含まれていると、高分子固体電解質のイオン伝導度がさらに向上するので好ましい。使用できる有機溶媒としては、本発明の高分子固体電解質を得るため熱重合性組成物に用いる熱重合性化合物(a)との相溶性が良好で、誘電率が大きく本発明の熱重合性組成物に用いる電解質塩(d)の溶解性が高く、沸点が70℃以上であり、電気化学的安定範囲が広い化合物が適している。さらに、含有水分量が低い有機溶媒（非水有機溶媒）がより好ましい。

【0072】そのような溶媒としては、トリエチレングリコールメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のオリゴエーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、炭酸ビニレン等の炭酸エステル類；プロピオン酸メチルや蟻酸メチル等の脂肪族エステル類；ベンゾニトリル、トルニトリル等の芳香族ニトリル類；ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類；スルホラン等の硫黄化合物；N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、リン酸エステル類等が挙げられる。この中で、炭酸エステル類、脂肪族エステル類、エーテル類が好ましく、カーボネート類がさらに好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種類以上混合した混合溶媒として用いても良い。

【0073】有機溶媒の含有量は、多いほどその高分子固体電解質のイオン伝導度が向上する。このため、一般的にはその含有量を増やすことが望ましいが、反面、含有量が過剰であると、硬化性や成膜性、膜の機械強度等が損なわれる。本発明の好ましい形態である一般式

(3)及び/または(4)で示される重合性官能基を含む重合性化合物と一般式(2)で示される有機過酸化物を組み合わせた重合性組成物は、有機溶媒含有量を高めても硬化性が良く成膜性や膜機械強度に優れる特徴を有する。その結果、該組成物は有機溶媒を高分子固体電解質に用いる熱重合性化合物重量の約200質量%以上を

含有させることが可能である。イオン伝導度など電流特性、粘性などの点から、該溶媒は熱重合性化合物に対して約300質量%以上約1500質量%以下の範囲に含有させるのが、さらに好ましい。

【0074】(f)無機微粒子

以上、本発明の熱重合性組成物により製造される高分子固体電解質の構成成分を列挙したが、本発明の目的を損なわない限り、他の成分を添加することも可能である。例えば、各種無機微粒子を添加した複合電解質としても使用でき、そうすることにより強度、膜厚均一性が改善するばかりでなく、無機微粒子と高分子間に微細な空孔が生じることになり、特に溶媒を添加した場合には空孔内にフリーの電解液が複合電解質内に分散することになり、強度改善効果を損ねることなく、逆にイオン伝導度、移動度を増加させることもできる。また、無機微粒子を添加することにより、重合性組成物の粘度が上昇し、高分子と溶媒の相溶性が不十分な場合にも、高分子と溶媒の分離を抑える効果が現われる。

【0075】使用する無機微粒子としては非電子伝導性で、電気化学的に安定なものが選ばれる。さらにイオン伝導性であればより好ましい。具体的には α 、 β 、あるいは γ -アルミナ、シリカ等のイオン伝導性または非導電性セラミックス製微粒子が挙げられる。複合高分子電解質の強度の改善、電解液保液量増加の観点から、無機微粒子は一次粒子が凝集した二次粒子構造をもつものが好ましい。このような構造を持つ無機微粒子の具体例としてはアエロジル（日本アエロジル（株）製）のようなシリカ超微粒子、アルミナ超微粒子が挙げられる。安定性、複合効率の点からアルミナ超微粒子がさらに好ましい。電解質中の電解質含有液の保有量を多くし、イオン伝導性、移動度を増加させるという目的では、フィラーの比表面積はできるだけ大きいことが好ましく、BET法で約5m²/g以上が好ましく、約50m²/g以上がさらに好ましい。このような無機微粒子のサイズとしては、重合性組成物と混合できれば特に限定はないが、平均粒径として約0.01 μm ～約100 μm が好ましく、約0.01 μm ～約20 μm がさらに好ましい。また、形状としては球形、卵形、立方体状、直方体状、円筒ないし棒状等の種々の形状のものをを用いることができる。無機微粒子の添加量は多すぎると複合電解質の強度やイオン伝導性を低下させたり、成膜しづらくなるという問題を生じる。従って添加量としては、複合電解質に対して約50重量%以下が好ましく、約0.1から約30重量%の範囲がさらに好ましい。

【0076】(g)配合順序

本発明の熱重合性組成物を作製するに際して、熱重合開始剤等の添加順序は、特に限定されないが、好ましい例として、以下の方法を挙げることができる。一般式

(1)で示される重合抑制剤(c)は、全てまたはその一部を重合性化合物、溶剤、電解液またはこれらから調製

した重合性組成物の何れにも添加できる。しかし、重合抑制剤(c)は溶解性の面から溶剤、電解液または重合性組成物に添加することが好ましい。一般式(2)で示される熱重合開始剤(b)も重合性化合物、溶剤、電解液またはこれらから調製した重合性組成物のいずれにも添加できる。しかし、保存安定性の面及び溶解性の面から全てを混合した最後の重合性組成物に添加することが好ましい。

【0077】(h)配合後の熱重合性組成物の物性以上のようにして得られる熱重合性組成物の物性を以下に示す。粘度は電気化学素子に用いられる多孔質材料にも容易に含浸するように、25℃で30mPa・s未満の低粘性液体とする。さらに25℃で15mPa・s以下が好ましい。また含浸中に増粘または硬化することのないように、開始剤添加後の粘度増加はできるだけ抑える必要がある。25℃で50mPa・s以上に増粘する時間は1時間以上であり、より好ましくは15mPa・s以上に増粘する時間が3時間以上である。硬化特性としては、電気化学素子の他の構成材料の耐熱性を考慮して100℃以下の加熱で硬化する必要がある。その場合の硬化時間は電気化学素子の生産性を考慮して20時間以内である。より好ましい硬化条件としては90℃以下で15時間以内である。

【0078】「2」高分子固体電解質及びその製造方法(熱重合性組成物の重合)

本発明の熱重合性組成物の用途は主に電気化学素子ケース内に直接注入後に加熱硬化することにより、素子組み立てと同時に高分子固体電解質を形成する方法に有用である。熱重合性組成物の好ましい硬化条件としては、所望する成形温度、重合性化合物の種類や硬化性、溶剤の沸点などに応じて熱重合開始剤を選択し、その開始剤の活性酸素量が半分になる半減期に要する温度(半減期温度)を参考に決めることが出来る。熱重合開始剤の半減期と活性化エネルギーを目安に硬化温度と硬化速度を決めれば良い。例えば10時間半減期に要する温度で表せば、室温から100℃以下であり、さらに40℃以上70℃以下が好ましい。また、活性酸素量や活性化エネルギー及び半減期のそれぞれ異なる熱重合開始剤を任意に2種類以上組み合わせさせて使っても差し支えない。発明の目的には、これら指標をもとに、高分子固体電解質としての硬化反応に最も適合する開始剤や硬化条件を選ぶことが好ましい。

【0079】例えば一般式(1)で表される重合抑制剤と一般式(2)で表される熱重合開始剤を、一般式(4)のウレタン結合を有し、オキシアルキレン基を含有する(メタ)アクリレートモノマー及び電解質からなる高分子固体電解質(特開平6-187822号公報)用熱重合性組成物と組み合わせたと、60℃60分加熱で硬化した。この硬化後のイオン伝導度は、溶媒未添加でも 10^{-4} S/cm(室温)と高く、さらに溶媒を添加する

と、室温またはそれより低温であっても 10^{-3} S/cm以上に改善されることが見出された。しかも、電池や電気二重層コンデンサのような素子に応用する場合、予め素子内に導入した熱重合性組成物を素子封止後に加熱硬化させることにより、素子の全固体化が簡便に実現できる。

【0080】なお、本発明の高分子固体電解質は、例えば、各種多孔性高分子フィルムと複合して複合電解質として使用し、強度改善、膜厚均一性や電極間の短絡防止を行うことも可能である。但し、使用する高分子の種類、フィルム形状、複合割合によっては電解液吸液後のセパレータとしてのイオン伝導度の低下や安定性の悪化を招く。従って、適したものを選ぶ必要がある。使用するフィルムとしてはポリプロピレン不織布やポリエチレン製ネットのような網状ポリオレフィンシート等が用いられる。セパレーターとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどの織布、不織布、ガラス繊維、セラミックス繊維などの不織布、高分子固体電解質膜あるいはこれらの複合体が用いられる。高分子固体電解質膜またはその複合体をセパレーターに用いると本発明の高分子固体電解質との接着性、密着性が良いのでさらに好ましい。本発明の高分子固体電解質の使用態様に関しては、以下、電池及び電気二重層コンデンサに関連してより具体的に説明する。

【0081】「3」電池及びその製造方法

本発明の電池として、薄膜電池の一例の概略断面図を図1に示す。図中、1は正極、2は高分子固体電解質または高分子固体電解質含有セパレータ、3は負極、4は集電体、5はラミネート外装体、6は絶縁性樹脂封止剤である。本発明の電池の構成において、正極1に金属酸化物、金属硫化物、導電性高分子あるいは炭素材料のような高酸化還元電位の電極活物質(正極活物質)を用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られる。このような電極活物質の中では、充填密度が高く体積容量密度が高くなるという点で、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン等の金属酸化物、硫化モリブデン、硫化チタン、硫化バナジウム等の金属硫化物が好ましく、さらに酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト等が高容量、高電圧という点から好ましい。

【0082】この場合、金属酸化物や金属硫化物を製造する方法は特に限定されず、例えば、「電気化学」第22巻、第574頁(1954年)に記載されているような、一般的な電解法や加熱法によって製造される。また、これらを電極活物質としてリチウム電池に使用する場合、電池の製造時に、例えば Li_xCoO_2 や Li_xMnO_2 等の形でLi元素を金属酸化物あるいは金属硫化物に挿入(複合)した状態で用いるのが好ましい。このようにLi元素を挿入する方法は特に限定されず、例えば、電気化学的にLiイオンを挿入する方法や、米国特許第4、

357,215号に記載されているように、 Li_2CO_3 等の塩と金属酸化物を混合、加熱処理することによって実施できる。

【0083】また柔軟で、薄膜にしやすいという点では、導電性高分子が好ましい。導電性高分子の例としては、ポリアニリン、ポリアセチレン及びその誘導体、ポリパラフェニレン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリチエニレン及びその誘導体、ポリピリジンジイル及びその誘導体、ポリイソチアナフテニレン及びその誘導体、ポリフリレン及びその誘導体、ポリセレンフェン及びその誘導体、ポリパラフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフリレンビニレン、ポリナフテニレンビニレン、ポリセレンフェンビニレン、ポリピリジンジイルビニレン等のポリアリーレンビニレン及びそれらの誘導体等が挙げられる。中でも有機溶媒に可溶性のポリアニリン誘導体、ポリチエニレン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチエニレンビニレン誘導体がさらに好ましい。

【0084】本発明の電池の負極3に用いる負極活物質としては、前述のアルカリ金属、アルカリ金属合金、炭素材料、金属酸化物や金属カルコゲナイドのようなアルカリ金属イオンをキャリアーとする低酸化還元電位のものを用いることにより、高電圧、高容量の電池が得られるので好ましい。このような負極活物質の中では、リチウム金属あるいはリチウム／アルミニウム金属、リチウム／鉛合金、リチウム／アンチモン合金等のリチウム合金類が最も低酸化還元電位であるため特に好ましい。また炭素材料もリチウムイオンを吸蔵した場合、低酸化還元電位となり、しかも安定、安全であるという点で特に好ましい。リチウムイオンを吸蔵放出できる材料としては、酸化錫のような無機化合物、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法黒鉛、石油コークス、石炭コークス、ピッチ系炭素、ポリアセン、C60、C70等のフラーレン類等が挙げられる。集電体4は電子伝導性で電気化学的に耐食性があり、できるだけ比表面積の大きい材料を用いることが好ましい。例えば、各種金属及びその焼結体、電子伝導性高分子、カーボンシート等を挙げることができる。

【0085】本発明の電池の製造方法の一例について説明する。アルミ箔集電体上に塗布成型したコバルト酸リチウム正極1、銅箔集電体上に塗布成型した天然黒鉛負極3をポリエチレン製マイクロポーラスフィルムよりなるセパレータ2を介してお互いに接触しないように積層しアルミラミネート製電池ケースに入れる。次に本発明の熱重合性組成物を約1時間かけて注入し、60℃で30分加熱することにより、熱重合性組成物を硬化させ固体化することにより、電極と均一に密着した高分子固体電解質を含む固体状Liイオン電池が得られる。その後、ポリオレフィン製熱可塑性封口剤でアルミラミネート電池ケース開口部を集電体と共に封止する。なお、前

記電池ケースはSUS等の金属、ポリプロピレン、アルミラミネート熱融着樹脂、ポリイミド、エチレンービニルアルコール共重合体、あるいは導電性あるいは絶縁性ガラス等のセラミックス材料であればよいが、特にこれらの材料からなるものに限定されるものではなく、また、その形状は、筒状、箱状、シート状その他いかなる形状でもよい。

【0086】[4]電気二重層コンデンサ及びその製造方法

次に本発明の電気二重層コンデンサについて説明する。本発明によれば、本発明の熱重合性組成物を用いることにより、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、あるいは加工性、寿命、信頼性に優れた固体状電気二重層コンデンサが提供される。本発明の電気二重層コンデンサの一例の概略断面図を図2に示す。この例は、大きさ約1cm×1cm、厚み約0.5mmの薄型セルで、7は集電体であり、集電体の内側には一対の分極性電極6が配置されており、その間に高分子固体電解質膜または高分子固体電解質含有セパレータ8が配置されている。9はアルミラミネート外装体、10は絶縁性樹脂封止剤である。

【0087】分極性電極6は、炭素材料等の分極性材料からなる電極であれば良く、比表面積が大きければ特に制限はない。比表面積の大きいほど電気二重層の容量が大きくなり好ましい。例えば、ファーンズブラック、サーマルブラック（アセチレンブラックを含む）、チャンネルブラック等のカーボンブラック類や、椰子がら炭等の活性炭、天然黒鉛、人造黒鉛、気相法で製造したいわゆる熱分解黒鉛、ポリアセン及びC60、C70を挙げることができる。

【0088】集電体7は電子伝導性で電気化学的に耐食性があり、できるだけ比表面積の大きい材料を用いることが好ましい。例えば、各種金属及びその焼結体、電子伝導性高分子、カーボンシート等を挙げることができる。電気二重層コンデンサの形状としては、図2のようなシート型のほかに、コイン型、あるいは分極性電極、高分子固体電解質のシート状積層体を円筒状に捲回し、円筒管状のコンデンサ構成用構造体に入れ、封止して製造された円筒型等であっても良い。本発明の電気二重層コンデンサに用いる電解質の種類は特に限定されるものではなく、電荷キャリアーとしたいイオンを含んだ化合物を用いればよい。しかし、高分子固体電解質中での解離定数が大きく、分極性電極と電気二重層を形成しやすいイオンを含むことが望ましい。このような化合物としては、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NClO}_4$ 等の4級アンモニウム塩、 AgClO_4 等の遷移金属塩、 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_4$ 等の4級ホスホニウム塩、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 N

aI、NaBF₄、NaAsF₆、KCF₃SO₃、KPF₆、KI等のアルカリ金属塩、パラトルエンスルホン酸等の有機酸及びその塩、塩酸、硫酸等の無機酸等が挙げられる。この中で、出力電圧が高く取れ、解離定数が多いという点から、4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩、アルカリ金属塩が好ましい。4級アンモニウム塩の中では、(CH₃CH₂)₃(CH₃CH₂CH₂CH₂)₃NBF₄のような、アンモニウムイオンの窒素上の置換基が異なっているものが、高分子固体電解質への溶解性あるいは解離定数が多いという点から好ましい。

【0089】次に本発明の電気二重層コンデンサの製造方法の一例について説明する。アルミ箔集電体上に塗布成型した2個の分極性活性炭電極6をポリエチレン製マイクロボラスフィルムよりなるセパレータ2を介してお互いに接触しないように積層しアルミラミネート製電気二重層コンデンサケースに入れる。次に本発明の熱重合性組成物を約2時間かけて注入し、60℃で30分加熱することにより、熱重合性組成物を硬化させ固体化することにより、電極と均一に密着した高分子固体電解質を含む固体状電気二重層コンデンサが得られる。その後、ポリオレフィン製熱可塑性封口剤でアルミラミネート電気二重層コンデンサケース開口部を集電体と共に封止する。なお、前記電気二重層コンデンサケースはSU S等の金属、ポリプロピレン、アルミラミネート熱融着樹脂、ポリイミド、エチレン-ビニルアルコール共重合体、あるいは導電性あるいは絶縁性ガラス等のセラミッ

クス材料であればよいが、特にこれらの材料からなるものに限定されるものではなく、また、その形状は、筒状、箱状、シート状その他いかなる形状でもよい。粘度の測定法は、JIS K7117に記載されている方法に準拠して回転粘度計により求めることができ、回転粘度計は回転速度を変えることで、幾通りものずり速度で測定する事ができる。また、回転数を一定にして長時間の連続測定を行い、粘度の経時変化を追跡できる。測定には装置として、トキメック製B型粘度計を用い、JIS Z 8809に基づき、粘度計校正用標準液で校正して使用した。測定はアルゴン雰囲気中で25℃で行った。

【0090】

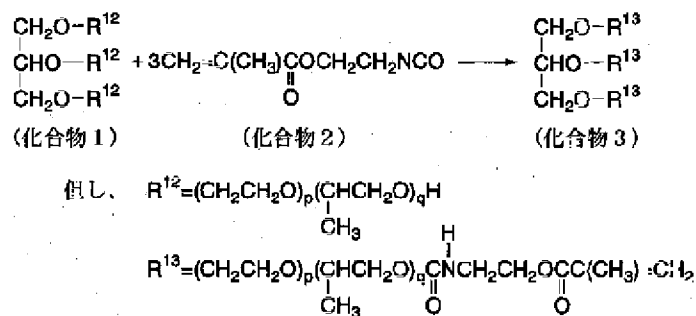
【実施例】以下に本発明について代表的な例を示しさらに具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。

【0091】実施例1：熱重合性化合物（化合物3）の合成

下記の反応式にしたがい、グリセリンエステルである化合物1とイソシアネート基を有するメタクリレートである化合物2とを反応させ、以下の手順により、熱重合性化合物（化合物3）を得た。

【0092】

【化19】



すなわち、化合物1（KOH価34.0mg/g、p/q=7/3）（50.0g）と低水分量のジメチルカーボネート（20g）の混合物を、80℃、真空度3mmHgで減圧共沸させ、ジメチルカーボネートと共に水を留去して、低水分量の化合物1（50g）を得た。カールフィッシャー法により化合物1の水分を測定したところ、30ppmであった。次にこの低水分量の化合物1（50g）及び化合物2（4.6g）を窒素雰囲気中でよく精製したテトラヒドロフラン（THF）（100ml）に溶解した後、ジブチルチンジラウレート（0.44g）を添加した。その後、15℃で約25時間反応させることにより、無色の粘稠液体を得た。¹H NMR、¹³C NM

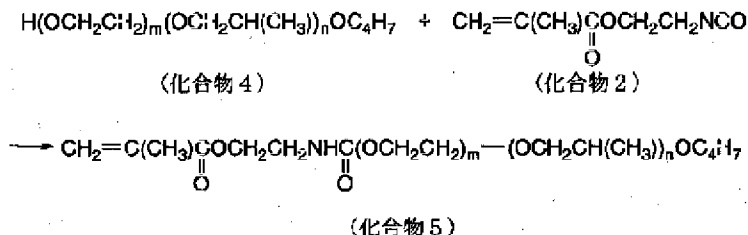
Rから化合物1と化合物2が1対3で反応し、赤外吸収スペクトルからイソシアネート基の吸収が消失しウレタン結合が生成し、化合物3が生成していることがわかった。この化合物3の粘度は2300mPa・s（25℃）であった。

【0093】実施例2：熱重合性化合物（化合物5）の合成

下記の反応式にしたがい、ポリエーテルモノオールである化合物4と化合物2とを反応させ、以下の手順により熱重合性化合物（化合物5）を得た。

【0094】

【化20】



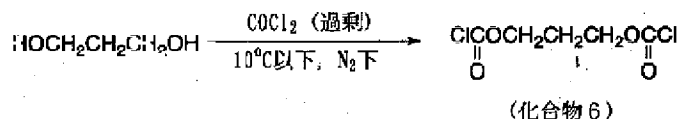
化合物4（平均分子量550、 $m/n=7/3$ ）（57.0 g）と低水分量のジメチルカーボネート（20 g）の混合物を、80℃、真空度3 mmHgで減圧共沸させ、ジメチルカーボネートと共に水を留去して、低水分量の化合物4（55 g）を得た。カールフィッシャー法により化合物4の水分を測定したところ35 ppmであった。次にこの低水分量の化合物4（55.0 g）及び化合物2（15.5 g）を窒素雰囲気中でよく精製したTHF（100 ml）に溶解した後、ジブチルチンジラウレート（0.66 g）を添加した。その後、15℃で約25時間反応さ

せることにより、無色の粘稠液体を得た。¹H-NMR、¹³C-NMRから化合物4と化合物2が1対1で反応し、赤外吸収スペクトルからイソシアネート基の吸収が消失しウレタン結合が生成し、化合物5が生成していることがわかった。この化合物5の粘度は130 mPa・s（25℃）であった。

【0095】実施例3：化合物6の合成

【0096】

【化21】

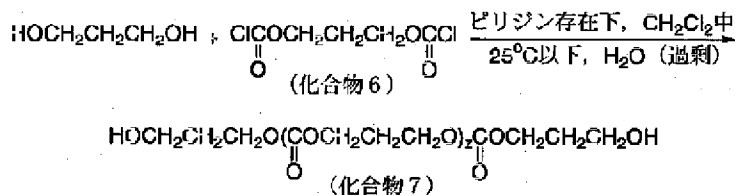


上式に従い、常法で1, 3-プロパンジオールに窒素下、10℃以下で過剰のホスゲンガスを吹き込み、約5時間反応させ、化合物6を合成した。同定はGC-MS（gas chromatography-mass spectroscopy）で行なった。

【0097】実施例4：化合物6のオリゴマー化（化合物7の合成）

【0098】

【化22】



上式に従い、常法で実施例19で合成した化合物6と1, 3-プロパンジオールとを、ピリジン存在下、25℃以下、ジクロロメタン中で6時間反応させた後、過剰の水を加え、残クロロホルメート末端を水酸化し、両末端に水酸基を有するオリゴカーボネート（化合物7）を合成した。GPC分析（gel permeation chromatogra

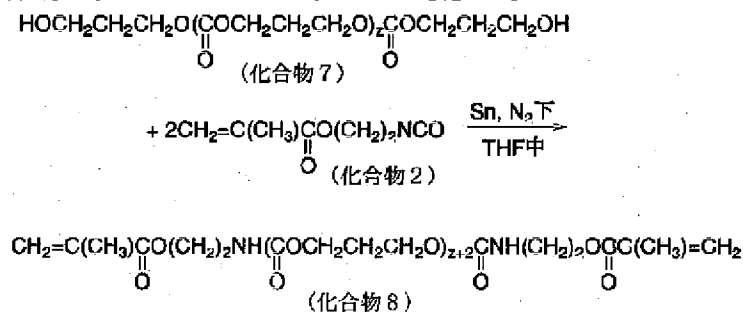
phy）により求めた、質量平均分子量（Mw）、平均繰返し数 z は以下の通りであった。

Mw：～約800、 z ：～約7。

【0099】実施例5：重合性化合物8の合成

【0100】

【化23】



化合物7（平均分子量800）（40.0 g）及び化合物2（15.5 g）を窒素雰囲気中でよく精製したTHF（200

ml）に溶解した後、ジブチルチンジラウレート（0.44 g）を添加した。その後、25℃で約15時間反応させ

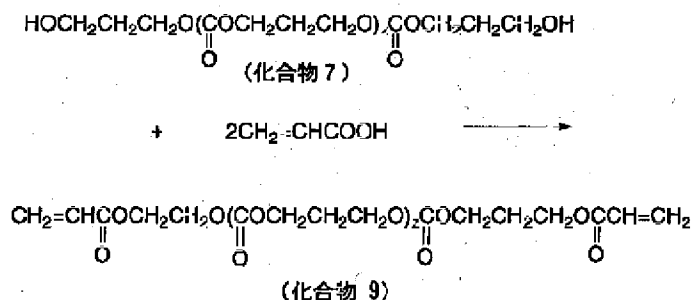
ることにより、無色生成物を得た。その¹H-NMR、IR及び元素分析の結果から、化合物7と化合物2は1対2で反応し、化合物2のイソシアナート基が消失し、ウレタン結合が生成しており、化合物8が生成していることがわかった。この重合性化合物8の粘度は6000

mPa・s (25℃) であった。

【0101】実施例6：重合性化合物9の合成

【0102】

【化24】



化合物7 (平均分子量500) (40.0g) と市販のアクリル酸 (15.0g) を上式のように常法に従い、トシル酸脱水触媒存在下で反応させることにより、無色生成物を得た。この生成物の¹H-NMR、IR及び元素分析の結果から、重合性化合物9が生成していることがわかった。この重合性化合物9の粘度は220mPa・s (25℃) であった。

【0103】実施例7：熱重合性組成物Aの調製

化合物3 (0.2g)、化合物5 (0.8g) とジエチルカーボネート (DEC) 8.0g、エチレンカーボネート (EC) 2.0g、1.00gのLiPF₆及び重合抑制剤2, 4-ジフェニル 4-メチル 1-ペンテン (商品名：ノフマーMSD、日本油脂 (株) 製) 2.4mgを混合し、高分子固体電解質用熱重合性組成物を得た。この熱重合性組成物の粘度は4.3mPa・s (25℃) であった。この熱重合性組成物をアルゴン雰囲気中、25℃で60日間保管した場合の粘度は4.3mPa・s (25℃) と全く変化していなかった。この熱重合性組成物1gに熱重合開始剤としてターヘキシルパーオキシピバレート (商品名：パーヘキシルPV、日本油脂 (株) 製) 5mg (5000ppm) をアルゴン雰囲気中でよく混合した。この組成物をアルゴン雰囲気下、フッ化カルシウム板 (直径2mm、1mm厚) 2枚の間に挟み込み、赤外吸収スペクトル測定用セルを作製した。この際、クリアランスを確保するために、5μm厚のポリイミドフィルムの型枠を用いた。次に、このセルを温度調製付きホットステージ (メトラー社製、ホットステージFP82型) にセットし、FT-IR装置 (日本分光 (株) 製、パロア-3型) を用いて、セルを加熱しながら赤外吸収スペクトルを測定し、1630cm⁻¹付近の不飽和結合に相当するピーク面積から、残存二重結合の定量を行った。その結果60℃60分加熱後に、残存二重結合は定量限界の0.1%以下となった。この熱重合性組成物を開始剤添加後、アルゴン雰囲気下、25℃で放置したところ、6時間後に粘性が急に上昇し粘度が50mPa・s以上になり、組成物全体の流動性がなくなり固化した。この熱重合性

組成物をスパーサを用い200μmの間隔に配置した2枚のSUS板間に注入後、密閉容器内で60℃60分加熱硬化させ、高分子固体電解質化した。この硬化物の25℃、-10℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、5.3×10⁻³、1.5×10⁻³S/cmであった。

【0104】実施例8：熱重合性組成物Bの調製

化合物8 (1.0g) とDEC7.4g、EC1.8g、0.1gのLiPF₆、2.7gのLiBETI (LiN(O₂SCF₂CF₃)₂) 及び重合抑制剤ノフマーMSD (日本油脂 (株) 製) 39mgを混合し、高分子固体電解質用熱重合性組成物を得た。この熱重合性組成物の粘度は6.3mPa・s (25℃) であった。この熱重合性組成物をアルゴン雰囲気中、25℃で60日間保管した場合の粘度は6.4mPa・s (25℃) とほとんど変化していなかった。この熱重合性組成物1gに熱重合開始剤としてパーヘキシルPV (日本油脂 (株) 製) 5mg (5000ppm) をアルゴン雰囲気中でよく混合した。この組成物を実施例7と同様にアルゴン雰囲気下、フッ化カルシウム板 (直径2mm、1mm厚) 2枚の間に挟み込み、赤外吸収スペクトル測定用セルを作製し、セルを加熱しながら赤外吸収スペクトルを測定し、1630cm⁻¹付近の不飽和結合に相当するピーク面積から、残存二重結合の定量を行った。その結果60℃120分加熱後に、残存二重結合は定量限界の0.1%以下となった。この熱重合性組成物を開始剤添加後、アルゴン雰囲気下、25℃で放置したところ、10時間後に粘性が急に上昇し粘度が50mPa・s以上になり、組成物全体の流動性がなくなり固化した。この熱重合性組成物を200μmの間隔に配置した2枚のSUS板間にスパーサを用いて注入後、密閉容器内で60℃120分加熱硬化させ、高分子固体電解質化した。この硬化物の25℃、-10℃でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、4.8×10⁻³、1.2×10⁻³S/cmであった。

【0105】実施例9：熱重合性組成物Cの調製

化合物9 (1.0g) とDEC6.0g、EC1.5g、0.05g

の LiPF_6 、2.3gの LiBETI 及び重合抑制剤ノフマーMSD（日本油脂（株）製）2.8mgを混合し、高分子固体電解質用熱重合性組成物を得た。この熱重合性組成物の粘度は $6.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）であった。この熱重合性組成物をアルゴン雰囲気中、 25°C で60日間保管した場合の粘度は $6.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）と全く変化していなかった。この熱重合性組成物1gに熱重合開始剤として α -ブチルパーオキシネオデカネート（商品名：パーブチルND、日本油脂（株）製）5mg（5000ppm）をアルゴン雰囲気中でよく混合した。この組成物を実施例7と同様にアルゴン雰囲気下、フッ化カルシウム板（直径2mm、1mm厚）2枚の間に挟み込み、赤外吸収スペクトル測定用セルを作製し、セルを加熱しながら赤外吸収スペクトルを測定し、 1630cm^{-1} 付近の不飽和結合に相当するピーク面積から、残存二重結合の定量を行った。その結果 60°C 150分加熱後に、残存二重結合は定量限界の0.1%以下となった。この熱重合性組成物を開始剤添加後、アルゴン雰囲気下、 25°C で放置したところ、30時間後に粘性が急に上昇し粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上になり、組成物全体の流動性がなくなり固化した。この熱重合性組成物を $200\mu\text{m}$ の間隔に配置した2枚のSUS板間にスペーサを用いて注入後、密閉容器内で 60°C 150分加熱硬化させ、高分子固体電解質化した。この硬化物の 25°C 、 -10°C でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 4.3×10^{-3} 、 $1.0\times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ であった。

【0106】実施例10：熱重合性組成物Dの調製
化合物3（0.1g）と化合物5（0.8g）とDEC8.0g、EC2.0g、1.00gの LiPF_6 、無機微粒子としてアルミニウムオキシライドC（二次粒子平均粒径約 $0.2\mu\text{m}$ 、日本アエロジル（株）製、比表面積約 $100\text{m}^2/\text{g}$ ）0.10g及び重合抑制剤ノフマーMSD（日本油脂（株）製）2.4mgを混合し、高分子固体電解質用熱重合性組成物を得た。この熱重合性組成物の粘度は $10.0\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）であった。この熱重合性組成物をアルゴン雰囲気中、 25°C で60日間保管した場合の粘度は $10.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）と殆ど変化していなかった。この熱重合性組成物1gに熱重合開始剤として α -ヘキシルパーオキシネオデカネート（パーヘキシルND、日本油脂（株）製）5mg（5000ppm）をアルゴン雰囲気中でよく混合した。この組成物を実施例7と同様にアルゴン雰囲気下、フッ化カルシウム板（直径2mm、1mm厚）2枚の間に挟み込み、赤外吸収スペクトル測定用セルを作製し、セルを加熱しながら赤外吸収スペクトルを測定し、 1630cm^{-1} 付近の不飽和結合に相当するピーク面積から、残存二重結合の定量を行った。その結果 60°C 60分加熱後に、残存二重結合は定量限界の0.1%以下となった。この熱重合性組成物を開始剤添加後、アルゴン雰囲気下、 25°C で放置したところ、30時間

後に粘性が急に上昇し粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上になり、組成物全体の流動性がなくなり固化した。この熱重合性組成物を $200\mu\text{m}$ の間隔に配置した2枚のSUS板間にスペーサを用いて注入後、密閉容器内で 60°C 60分加熱硬化させ、高分子固体電解質化した。この硬化物の 25°C 、 -10°C でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 5.8×10^{-3} 、 $1.5\times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ であった。

【0107】実施例11：熱重合性組成物Eの調製
化合物5（0.7g）とトリプロピレングリコール（TPGD A：日本油脂製）0.3g、DEC6.0g、EC1.5g、0.05gの LiPF_6 、2.3gの LiBETI 及び重合抑制剤ノフマーMSD（日本油脂（株）製）2.2mgを混合し、高分子固体電解質用熱重合性組成物を得た。この熱重合性組成物の粘度は $4.1\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）であった。この熱重合性組成物をアルゴン雰囲気中、 25°C で60日間保管した場合の粘度は $4.1\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）と全く変化していなかった。この熱重合性組成物1gに熱重合開始剤としてビス（4- α -ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（商品名：パーロイルTCP、日本油脂（株）製）5mg（5000ppm）をアルゴン雰囲気中でよく混合した。この組成物を実施例7と同様にアルゴン雰囲気下、フッ化カルシウム板（直径2mm、1mm厚）2枚の間に挟み込み、赤外吸収スペクトル測定用セルを作製し、セルを加熱しながら赤外吸収スペクトルを測定し、 1630cm^{-1} 付近の不飽和結合に相当するピーク面積から、残存二重結合の定量を行った。その結果 60°C 100分加熱後に、残存二重結合は定量限界の0.1%以下となった。この熱重合性組成物を開始剤添加後、アルゴン雰囲気下、 25°C で放置したところ、6時間後に粘性が急に上昇し粘度が $50\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上になり、組成物全体の流動性がなくなり固化した。この熱重合性組成物を $200\mu\text{m}$ の間隔に配置した2枚のSUS板間にスペーサを用いて注入後、密閉容器内で 60°C 100分加熱硬化させ、高分子固体電解質化した。この硬化物の 25°C 、 -10°C でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 5.0×10^{-3} 、 $1.2\times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ であった。

【0108】比較例1：熱重合性組成物Fの調製
化合物3（2.0g）とジエチルカーボネート（DEC）8.0g、エチレンカーボネート（EC）2.0g、1.00gの LiPF_6 及び重合抑制剤ノフマーMSD（日本油脂（株）製）4.8mgを混合し、高分子固体電解質用熱重合性組成物を得た。この熱重合性組成物の粘度は $15.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）であった。この熱重合性組成物をアルゴン雰囲気中、 25°C で60日間保管した場合の粘度は $16.8\text{mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）とほとんど変化していなかった。この熱重合性組成物1gに熱重合開始剤としてパーヘキシルPV（日本油脂（株）製）5mg（5000ppm）をアルゴン雰囲気中でよく混合した。この組成物

を実施例7と同様にアルゴン雰囲気下、フッ化カルシウム板（直径2mm、1mm厚）2枚の間に挟み込み、赤外吸収スペクトル測定用セルを作製し、セルを加熱しながら赤外吸収スペクトルを測定し、 1630 cm^{-1} 付近の不飽和結合に相当するピーク面積から、残存二重結合の定量を行った。その結果 60°C 80分加熱後に、残存二重結合は定量限界の0.1%以下となった。この熱重合性組成物を開始剤添加後、アルゴン雰囲気下、 25°C で放置したところ、3時間後に粘性が急に上昇し粘度が $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上になり、組成物全体の流動性がなくなり固化した。この熱重合性組成物を $200\text{ }\mu\text{m}$ の間隔に配置した2枚のSUS板間にスペーサを用いて注入後、密閉容器内で 60°C 100分加熱硬化させ、高分子固体電解質化した。この硬化物の 25°C 、 -10°C でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 2.8×10^{-3} 、 $0.8\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ であった。

【0109】比較例2：熱重合性組成物Gの調製
化合物8（1.0g）とDEC7.4g、EC1.8g、0.1gの LiPF_6 、2.7gの LiBETI （ $\text{LiN}(\text{O}_2\text{SCF}_2(\text{CF}_3)_2)$ ）及び重合抑制剤ノフマーMSD（日本油脂（株）製）10mgを混合し、高分子固体電解質用熱重合性組成物を得た。この熱重合性組成物の粘度は $6.3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）であった。この熱重合性組成物をアルゴン雰囲気中、 25°C で35日保管後に寒天上にゲル化しており、粘度測定できなかった。この熱重合性組成物1gに熱重合開始剤としてパーヘキシルPV（日本油脂（株）製）5mg（5000ppm）をアルゴン雰囲気中でよく混合した。この組成物を実施例7と同様にアルゴン雰囲気下、フッ化カルシウム板（直径2mm、1mm厚）2枚の間に挟み込み、赤外吸収スペクトル測定用セルを作製し、セルを加熱しながら赤外吸収スペクトルを測定し、 1630 cm^{-1} 付近の不飽和結合に相当するピーク面積から、残存二重結合の定量を行った。その結果 60°C 60分加熱後に、残存二重結合は定量限界の0.1%以下となった。この熱重合性組成物を開始剤添加後、アルゴン雰囲気下、 25°C で放置したところ、30分後に粘性が急に上昇し粘度が $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上になり、組成物全体の流動性がなくなり固化した。この熱重合性組成物を $200\text{ }\mu\text{m}$ の間隔に配置した2枚のSUS板間にスペーサを用いて注入後、密閉容器内で 60°C 60分加熱硬化させ、高分子固体電解質化した。この硬化物の 25°C 、 -10°C でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 5.0×10^{-3} 、 $1.2\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ であった。

【0110】比較例3：熱重合性組成物Hの調製
化合物5（0.7g）とTPGDA（日本油脂製）0.3g、DEC6.0g、EC1.5g、0.05gの LiPF_6 、2.3gの LiBETI 及び重合抑制剤ノフマーMSD（日本油脂（株）製）5.5mgを混合し、高分子固体電解質用熱重合性組成物を得た。この熱重合性組成物の粘度は $4.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）であった。この熱重合性組成物を

アルゴン雰囲気中、 25°C で60日間保管した場合の粘度は $4.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）と全く変化していなかった。この熱重合性組成物1gに熱重合開始剤としてビス（4-メープチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（パーロイルTCP、日本油脂（株）製）5mg（5000ppm）をアルゴン雰囲気中でよく混合した。この組成物を実施例7と同様にアルゴン雰囲気下、フッ化カルシウム板（直径2mm、1mm厚）2枚の間に挟み込み、赤外吸収スペクトル測定用セルを作製し、セルを 60°C で加熱しながら赤外吸収スペクトルを測定し、 1630 cm^{-1} 付近の不飽和結合に相当するピーク面積から、残存二重結合の定量を行ったが、硬化は起こらず、30時間後も二重結合は初期の10%程残存していた。

【0111】実施例12：熱重合性組成物Iの調製
化合物5（0.7g）とトリプロピレングリコール（TPGDA：日本油脂製）0.3g、PC（プロピレンカーボネート）9.2g、TEMA $\cdot\text{BF}_4$ （トリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート）、3.0g及び重合抑制剤ノフマーMSD（日本油脂（株）製）3.0mgを混合し、高分子固体電解質用熱重合性組成物を得た。この熱重合性組成物の粘度は $4.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）であった。この熱重合性組成物をアルゴン雰囲気中、 25°C で60日間保管した場合の粘度は $4.6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ （ 25°C ）と殆ど変化していなかった。この熱重合性組成物1gに熱重合開始剤としてパーヘキシルPV（日本油脂製）5mg（5000ppm）をアルゴン雰囲気中でよく混合した。この組成物を実施例7と同様にアルゴン雰囲気下、フッ化カルシウム板（直径2mm、1mm厚）2枚の間に挟み込み、赤外吸収スペクトル測定用セルを作製し、セルを加熱しながら赤外吸収スペクトルを測定し、 1630 cm^{-1} 付近の不飽和結合に相当するピーク面積から、残存二重結合の定量を行った。その結果 60°C 60分加熱後に、残存二重結合は定量限界の0.1%以下となった。この熱重合性組成物を開始剤添加後、アルゴン雰囲気下、 25°C で放置したところ、5時間後に粘性が急に上昇し粘度が $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上になり、組成物全体の流動性がなくなり固化した。この熱重合性組成物を $200\text{ }\mu\text{m}$ の間隔に配置した2枚のSUS板間にスペーサを用いて注入後、密閉容器内で 60°C 100分加熱硬化させ、高分子固体電解質化した。この硬化物の 25°C 、 -10°C でのイオン伝導度をインピーダンス法にて測定したところ、それぞれ、 12.0×10^{-3} 、 $3.0\times 10^{-3}\text{ S/cm}$ であった。

【0112】実施例13：コバルト酸リチウム正極の製造

11gの Li_2CO_3 と24gの Co_3O_4 を良く混合し、酸素雰囲気下、 800°C で24時間加熱後、粉碎することにより LiCoO_2 粉末を得た。この LiCoO_2 粉末とアセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを質量比8：1：1で混合し、さらに過剰のN-メチルピロリド

ン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約25 μ mのアルミ箔上に、約75 μ mの厚さになるように塗布加圧成形し、コバルト酸リチウム正極シートを得た。このシートを38mm角に切断し、電池用の正極とした。

【0113】実施例14：黒鉛負極の製造

大阪ガス（株）製MCMB黒鉛、昭和電工（株）製気相法黒鉛繊維（平均繊維径：0.3 μ m、平均繊維長：2.0 μ m、2,700℃熱処理品）、ポリフッ化ビニリデンの質量比8.6：0.4：1.0の混合物に過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約20 μ mの銅箔上に約85 μ mの厚さに塗布加圧成形し、黒鉛負極シートを得た。このシートを40mm角に切断し、電池用の負極とした。

【0114】実施例15：全固体Liイオン二次電池の製造

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例14で製造したシート状の黒鉛負極（40mm角）、実施例13で製造したコバルト酸リチウム正極（38mm角）及びポリエチレン製マイクロポラスフィルムセパレータ（42mm角、25 μ m、開孔率約60%、旭化成製ハイボア）を実施例7で調製した開始剤添加熱重合性組成物A中に約1時間静置し含浸させた後、この正極と負極をマイクロポラスフィルムを介在させて貼り合わせた。この際、ポラスフィルムが正負極のエッジ（4辺）からそれぞれ若干はみ出すよう貼り合わせた。これをPP/A1/PET3層ラミネートで作製した袋（外

装体）にリード線部分が開口部側から出るようにして収納後、両面から1.1mm厚のガラス板を用いて加圧しながら、内部の気体を追い出し、開口部をリード線と共に加熱融着することにより封口した。さらにガラス板で加圧しながら、電池全体を60℃の恒温槽にいれ120分加熱することにより電池内の熱重合性組成物硬化させ、図1に示すような薄型全固体Liイオン電池を得た。この電池を、25℃及び-10℃で、作動電圧2.75～4.1V、電流7mAで充放電したところ、最大放電容量は35.0mAh、28.0mAhであった。その際の充放電クーロン効率はほぼ100%で、未硬化物や開始剤分解物由来の反応電流は観測されなかった。また、25℃で作動電圧2.75～4.1V、充電7mA、放電28mAで充放電を繰り返したところ、最大放電容量は31.5mAhで、250サイクルを越えても容量の極端な低下は見られず、25.2mAhと最大容量の80%を維持していた。

【0115】実施例16～19：全固体Liイオン二次電池の製造

実施例15で用いた熱重合性組成物Aの代わりに熱重合性組成物B、C、D、Eを用いた以外は実施例15と同様にして薄型全固体Liイオン電池を製造し、実施例15と同様の特性評価を行った。実施例15～19における特性は表1のごとくになった。

【0116】

【表1】

| 実施例/組成物 | 充放電7mA容量(mAh) | | 充電7mA/放電28mA容量(mAh, 25℃) | |
|---------|---------------|------|--------------------------|-------------|
| | 25℃ | -10℃ | 最大容量 | 250サイクル時(%) |
| 15/A | 35.0 | 28.0 | 31.5 | 25.2 (80) |
| 16/B | 34.6 | 30.5 | 32.5 | 24.4 (75) |
| 17/C | 35.0 | 24.5 | 32.0 | 22.4 (70) |
| 18/D | 32.0 | 26.2 | 29.4 | 25.0 (85) |
| 19/E | 35.5 | 25.0 | 32.0 | 25.6 (80) |

【0117】比較例4：全固体Liイオン二次電池の製造

実施例15で用いた熱重合性組成物Aの代わりに比較例1で調製した熱重合性組成物Fを用いた以外は実施例15と同様にして薄型全固体Liイオン電池を製造した。この電池を、25℃及び-10℃で、作動電圧2.75～4.1V、電流7mAで充放電したところ、最大放電容量は24.0mAh、8.0mAhと低容量であった。高粘性であるため静置時間1時間では重合性組成物が電極やセパレータに含浸不足であるためと推定される。また、25℃で作動電圧2.75～4.1V、充電7mA、放電28mAで充放電を繰り返したところ、最大放電容量は18.0mAhで、250サイクル時の容量は5.4m

Ahと最大容量の30%まで低下した。

【0118】比較例5：全固体Liイオン二次電池の製造

実施例15で用いた熱重合性組成物Aの代わりに比較例2で調製した熱重合性組成物Gを用いた以外は実施例15と同様にして薄型全固体Liイオン電池を製造した。この際、熱重合性組成物Fを電極やセパレータに含浸中に熱重合性組成物の一部が固化した。この電池を、25℃及び-10℃で、作動電圧2.75～4.1V、電流7mAで充放電したところ、最大放電容量は20.0mAh、9.5mAhと低容量であった。含浸中に重合性組成物の一部が固化したため含浸不足となったためと推定される。また、25℃で作動電圧2.75～4.1V、充電7m

A、放電28mAで充放電を繰り返したところ、最大放電容量は15.0mAhで、250サイクル時の容量は3.8mAhと最大容量の25%まで低下した。

【0119】実施例20：活性炭電極の製造
フェノール樹脂焼成品の水蒸気賦活活性炭（比表面積2010m²/g、平均粒径8μm、細孔容積0.7ml/g）、昭和電工（株）製気相法黒鉛繊維（平均繊維径：0.3μm、平均繊維長：2.0μm、2700℃熱処理品）、ポリフッ化ビニリデンの質量比8.6：0.4：1.0の混合物に過剰のN-メチルピロリドン溶液を加え、ゲル状組成物を得た。この組成物を約25μmのアルミ箔上に約150μmの厚さに塗布加圧成形し、活性炭電極シートを得た。このシートを40mm角に切断し、100℃で10時間真空乾燥し、電気二重層コンデンサ用活性炭電極（224.0mg）を得た。

【0120】実施例21：全固体電気二重層コンデンサの製造

アルゴン雰囲気グローブボックス内で、実施例20で製造した活性炭電極（224.0mg、40mm角）2枚、テフロン製マイクロポラスフィルムセパレータ（42mm角、25μm、三井フロロケミカル製）を実施例12で調製した熱重合性組成物1中に1時間静置し含浸させた後、この2枚の活性炭電極をマイクロポラスフィルムセパレータを介在させて貼り合わせた。この際セパレータが2枚の電極のエッジ（4辺）からそれぞれ若干はみ出すように貼り合わせた。これをPP/A1/PE T三層ラミネートで作製した袋（外装体）にリード線部分が開口部側から出るようにして収納後、両面から1.1mm厚のガラス板を用いて加圧しながら、内部の気体を追い出し、開口部をリード線と共に加熱融着することにより封口した。さらにガラス板で加圧しながら、電池全体を60℃の恒温槽にいれ120分加熱することにより電池内の熱重合性組成物硬化させ、図2に示すような薄型全固体電気二重層コンデンサを得た。このコンデンサを、25℃、-10℃で作動電圧0～2.5V、電流7mAで充放電を行なったところ、最大容量はそれぞれ8.8F、7.2Fであった。また、25℃、14mAで充放電を行ったところ、最大容量は8.7Fで、その後200回充放電を繰り返してもほとんど容量に変化はなかった。

【0121】

【発明の効果】本発明の高分子固体電解質用熱重合性組成物は、粘性を制御することにより電気化学素子に用いられる多孔質な各材料に含浸しやすく、各材料の特性を十分に発揮でき、重合抑止効果の高い重合抑制剤を用いているため含浸作業中に固化することなく安定性に優れている。また、含浸後は重合開始能の高い熱重合性開始剤及び重合性の非常に良好な熱重合性化合物を用いているため速やかに硬化し、電解液が同体化した全固体型

電気化学素子を容易に作製することができる。さらに、電気化学的安定性も広く、良好な電気化学素子の電流特性やサイクル特性などの特性を発現できる。

【0122】本発明の電池は、上記熱重合性組成物を用いているため、容易に固体化、薄型化ができる。さらに正極及び／または負極及び／またはセパレータの各要素と高分子固体電解質を簡便に複合化でき、高容量及び高電流で作動でき、高寿命で信頼性に優れる。従って本発明の電池は、全固体型としては高容量及び高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好で、安全性と信頼性に優れた電池であり、ポータブル機器用主電源、バックアップ電源をはじめとする電気製品用電源、電気自動車用、ロードレベリング用大型電源として使用可能である。また、薄膜化が容易にできるので、身分証明書用カード等のペーパー電池としても使用できる。

【0123】本発明の電気二重層コンデンサは上記熱重合性組成物を用いたことにより、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、加工性が良好で、高寿命で信頼性に優れる。さらに、本発明の電気二重層コンデンサは、従来の全固体型コンデンサと比較して、高電圧、高容量、高電流で作動でき、あるいはサイクル性が良好で、安全性、信頼性に優れた全固体電気二重層コンデンサである。このため、バックアップ電源だけでなく、小型電池との併用で、各種電気製品用電源として使用可能である。また、薄膜化等の加工性に優れており、従来の固体型電気二重層コンデンサ以外の用途にも利用できる。

【0124】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電池の一態様を示す薄型全固体電池の模式的断面図。

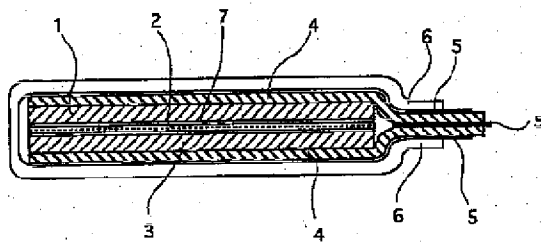
【図2】本発明による薄型全固体電気二重層コンデンサの一態様を示す模式的断面図。

【0125】

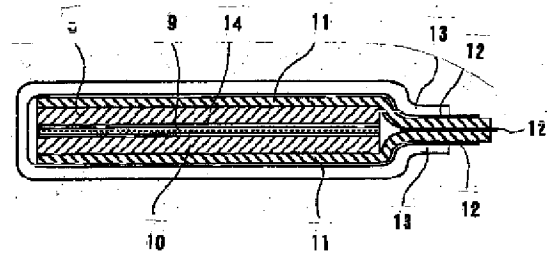
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 多孔性セパレータ
- 3 負極
- 4 集電体
- 5 熱融着高分子フィルム
- 6 素子ケース
- 7 高分子固体電解質
- 8 分極性電極
- 9 多孔性セパレータ
- 10 分極性電極
- 11 集電体
- 12 熱融着高分子フィルム
- 13 素子ケース
- 14 高分子固体電解質

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5G301 CD01 CE10

5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AK02

AK03 AK05 AK06 AK16 AL01

AL06 AL07 AL12 AL16 AM00

AM16 BJ04 BJ12 BJ14 CJ02

CJ28 DJ02 DJ04 DJ08 DJ09

EJ12 HJ01 HJ02 HJ10